I. Über die Bildung von lakmusartigen Farbstoffen aus Amidoorcin.

II. Über eine eigenartige Oxydation des Orcins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD
LIBRAT.
BIBL.

vorgelegt von

Hugo Goebell
aus Laubnitz.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1910.

Erlangen 1911.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Geh. Hofrat Prof. Dr. A. Luchs.

Seiner Königlichen Hoheit

Prinz Friedrich Heinrich von Preußen

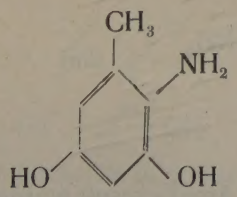
in untertänigster Dankbarkeit gewidmet.

Theoretischer Teil.

I.

Schon im Jahre 1897 hat Henrich festgestellt, dass durch die Oxydation des Amidoorcins Farbstoffe entstehen, welche hervorragende Ähnlichkeit mit denen des Lakmus und der Orseille haben. Zur Aufklärung der Bildungsweise dieser Farbstoffe sind bereits eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt worden, deren Ergebnisse in verschiedenen Abhandlungen niedergelegt sind.

Durch die komplizierte Natur dieser Farbstoffe gestalteten sich diese Untersuchungen sehr schwierig, wie sich schon bei Feststellung der Konstitution des Amidoorcins ergab. Erst nach langwierigen Versuchen gelang dieselbe durch die Arbeiten von Henrich und Nachtigall, so dass jetzt folgende Konstitution des Amidoorcins mit Sicherheit angenommen werden kann:

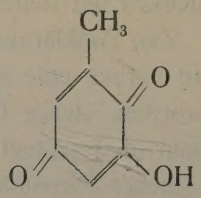


Wie aus dieser Formel ersichtlich, ist das Amidoorcin zugleich ein o- und p-Amidocresol, dessen Oxydation somit in dreierlei Weise verlaufen kann. Einerseits nämlich kann die Oxydation in p-Stellung zur Amido- und

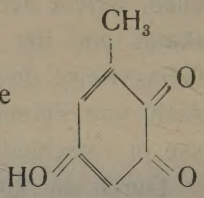
Hydroxylgruppe, andrerseits in o-Stellung, schliesslich aber auch an beiden Stellen zugleich einsetzen. Die Oxydation in alkalischer Lösung verläuft stets unter Abspaltung von Ammoniak, welches sich auch, zumal im Anfangsstadium des Oxydationsprozesses, deutlich nachweisen lässt.

Henrich und Meyer haben festgestellt, dass bei dieser Oxydation aus 2 Molekülen Amidoorcin 1 Molekül Ammoniak austritt.

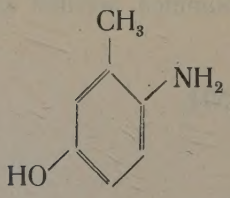
Je nachdem nun die Oxydation in p- oder in o-Stellung verläuft, müssen sich folgende Oxychinone bilden:



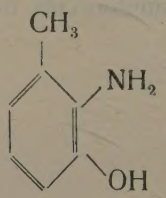
beziehungsweise



Zur Feststellung der Tatsache, ob Amido- und Hydroxylgruppe in p- oder in o-Stellung des Benzolkerns leichter oxydierbar sind, wurden von Henrich und Noether Versuche mit folgenden zwei dem Amidoorcin analogen Amidocresolen angestellt:

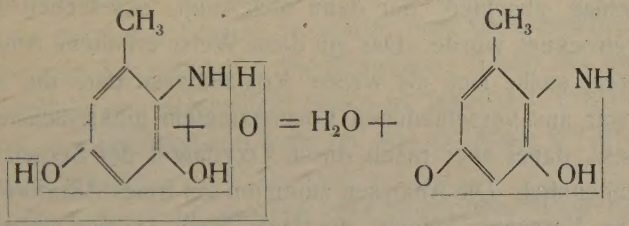


und

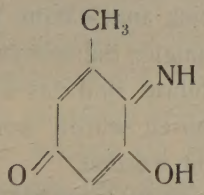


Diese beiden Amidocresole wurden ganz entsprechend dem Amidoorcin in alkalischer Lösung oxydiert. Hierbei zeigte sich nun, dass die Oxydation wesentlich energischer verlief, wenn sich Amido- und Hydroxylgruppe in p-Stellung befanden.

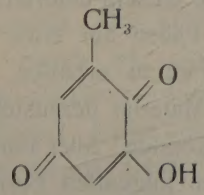
Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, dass beim Amidoorcin die Oxydation zunächst in der Richtung verläuft, dass ein p-Chinon gebildet wird, und zwar in folgender Weise:



welch letzteres durch Umlagerung sogleich in die chinoide Form übergeht:



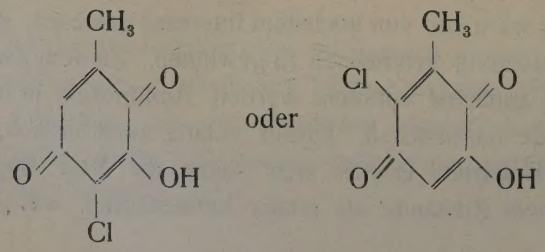
Hieraus müsste sodann durch Einwirkung von Wasser Ammoniak abgespalten werden unter Bildung des Oxytoluchinons:



Es wäre nun von höchstem Interesse gewesen, dieses Oxytoluchinon synthetisch zu gewinnen. Zu dem Zwecke musste zunächst versucht werden, Amidoorcin in freiem Zustande darzustellen. Dieses gelang auch endlich, und wider Erwarten erwies sich sogar die freie Base in trockenem Zustande als relativ luftbeständig, wenn nur

ein Überschuss von Alkali aufs sorgfältigste vermieden worden war. Aus letzterem Grunde wurde salzsaures Amidoorcin mit weniger als 1 Molekül NaOH in wässriger Lösung versetzt, worauf sich allmählich ein Niederschlag abschied, der dann abgesaugt, gewaschen und getrocknet wurde. Das auf diese Weise erhaltene Amidoorcin stellte sich als weisse Kristallmasse dar, die sich zwar aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisieren liess, dabei aber rasch durch Oxydation der Zersetzung anheimfiel. Die Analysen stimmten auf freies Amidoorcin. Die Versuche jedoch, die freie Base in der üblichen Weise zu einem Oxychinon zu oxydieren, ergaben keine positiven Resultate. Das von Willstätter unter ähnlichen Umständen erfolgreich angewandte Verfahren mit trocknem besonders gereinigten Silberoxyd, welches denselben zu den o-Chinonen führte, und das sich vielleicht auch in unserem Falle bewähren würde, konnte bisher nicht in Anwendung gebracht werden.

Andererseits aber gelang es mir bei Oxydationsversuchen des **salzsauren** Amidoorcins mittels Kaliumbichromats ein Chlorderivat des obigen Toluchinons zu erhalten. Freilich wurden von diesem chlorierten Toluchinon selbst in den günstigsten Fällen nur etwa 10%, berechnet auf das salzsaure Amidoorcin, erhalten. Immerhin aber gelang es, genügend Material herzustellen, um den Körper charakterisieren zu können. Aller Voraussicht nach musste ihm eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



Das Ergebnis der Analyse bestätigte die summarische Formel. Aber zwischen beiden Strukturformen zu entscheiden, war mir bisher noch nicht möglich.

Wenn schon das Analysenresultat sowie die intensiv gelbe Farbe im vorliegenden Oxydationsprodukt ein Chinon vermuten liessen, so wurde dies zur Gewissheit durch sein Verhalten bei der Reduktion. Denn bei der Behandlung mit schwefliger Säure in wässriger Lösung wurde ein Hydrochinon gebildet, wie es auch erwartet werden musste.

Zweifellos liegt also hier ein Chloroxytoluchinon von einer der obigen Formeln vor.

Von grosser Bedeutung war es nun für uns, festzustellen, ob dies Oxytoluchinon sich in lakmus- und orceinartige Farbstoffe überführen liesse. Als wir dieserhalb obiges Chloroxytoluchinon mit o-Amidophenol in alkoholischer Lösung zusammenbrachten, fand in der Tat eine Reaktion statt, woraus ein Kondensationsprodukt resultierte. Desgleichen trat beim Kochen des Chloroxytoluchinons in alkoholischer Lösung mit freiem Amidoorcin in einer Wasserstoffatmosphäre heftige Reaktion ein, wobei sich allmählich in der dunkelgefärbten Flüssigkeit Kristalle ausschieden. Das erhaltene Kondensationsprodukt liess sich genau wie das Oxydationsprodukt des Amidoorcins in alkalischer Lösung mit Alkohol in zwei Fraktionen zerlegen. Diese beiden Fraktionen waren in ihrem Verhalten gegen Säuren und Alkalien den Orcein- und Lakmusfarbstoffen so ähnlich, dass ihre Verwandtschaft mit denselben unverkennbar ist.

Mit dieser Feststellung ist die synthetische Erforschung der Lakmusfarbstoffe in ein neues Stadium getreten, das möglicherweise zur Aufklärung ihrer Konstitution führen wird.

Eine Analyse des erhaltenen Kondensationsproduktes wurde zwar ausgeführt, lieferte aber noch keine wesentlichen Anhaltspunkte. Das war allerdings zu erwarten, da sich das unlösliche Chlorderivat nicht umkristallisieren liess. Die Versuche, diese Körper in womöglich vollkommen reinem Zustande zu erhalten, werden von anderen Mitarbeitern Henrichs weitergeführt.

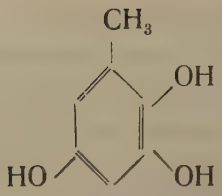
II.

Bei den Versuchen, Amidoorcin in alkalischer Lösung zu oxydieren, kamen wir auf den Gedanken, das Verhalten des Orcins selbst in alkalischer Lösung zu prüfen. Schon früher hatte Henrich gefunden, dass alkalische Lösungen von Orcin beim Stehen zuerst braune Schlieren bilden, und dass sich die Flüssigkeit dann allmählich dunkel färbt. Henrich hatte auf Grund dieser Wahrnehmung eine Lösung von Orcin in wässrigem Alkali längere Zeit an der Luft stehen lassen. Die stark braun gefärbte Flüssigkeit wurde nach einiger Zeit angesäuert, worauf sich ein Öl abschied, das zunächst mehrfach dekantiert und dann mit Wasser längere Zeit verrieben wurde. Dabei nahm es eine krümelige Konsistenz an und es resultierte ein braunes sandiges Pulver. Dieses Produkt liess sich jedoch keineswegs bei jedem Oxydationsversuch erhalten. Aus bisher unaufgeklärten Gründen wurde es das eine Mal sehr leicht gewonnen, während ein anderes Mal bei völlig gleichen Arbeitsbedingungen das Öl auf keinerlei Weise in den kristallinischen Zustand überzuführen war. Immerhin gelang es mir, soviel Substanz zu erhalten, dass ich mit dem Körper eingehendere Untersuchungen zur Aufklärung seines Charakters und seiner Eigenschaften vornehmen konnte. Sehr schwierig und zeitraubend gestaltete sich

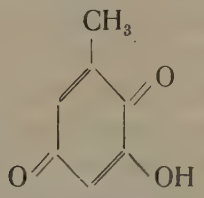
der Versuch, ein Kristallisationsmittel für ihn zu finden, da er sich aus den meisten Lösungsmitteln nicht wieder abschied. Schliesslich aber gelang es, in einem Gemisch von einem Teil Eisessig und zwei Teilen Wasser ein Lösungsmittel zu finden, aus dem sich wieder ein Kristallisationsprodukt gewinnen liess. Allerdings liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass wir hier schon ein Reaktionsprodukt der Essigsäure mit dem zugrunde liegenden Körper vor uns haben.

Da also alle Bemühungen, den Körper durch Umkristallisieren in reinem Zustande zu gewinnen, erfolglos waren, versuchten wir es, auf chemischem Wege dies zu erreichen. Zu dem Zwecke wurde eine Aufschlämmung von Baryumcarbonat in Wasser hergestellt, und in diese die feinpulverisierte Substanz eingetragen. Nachdem mehrere Stunden bei Wasserbadtemperatur erwärmt worden war, wurde filtriert und sodann das Filtrat angesäuert, worauf sich nach einiger Zeit schöne braune Kristalle abschieden. Aber auch die so gereinigte Substanz lieferte bei der Analysierung Werte, die bestimmte Schlüsse nach irgendeiner Richtung hin ebensowenig zuliessen.

Den Vorgang bei der Oxydation von Orcin in wässriger alkalischer Lösung könnte man sich vom theoretischen Standpunkte aus folgendermassen vorstellen. Aller Voraussicht nach müsste der Sauerstoff der Luft in der Weise auf ein Wasserstoffatom, das sich in p-Stellung zur Hydroxylgruppe befindet, einwirken, dass dasselbe zu Hydroxyl oxydiert wird, wodurch ein Trioxytoluol von der Formel



entstehen würde. Zweifellos bleibt aber die Oxydation hierbei nicht stehen. Es ist vielmehr zu erwarten, dass durch weiteren Luftsauerstoff unter Wasserabspaltung sofort ein Oxytoluchinon gebildet wird, dem die Formel

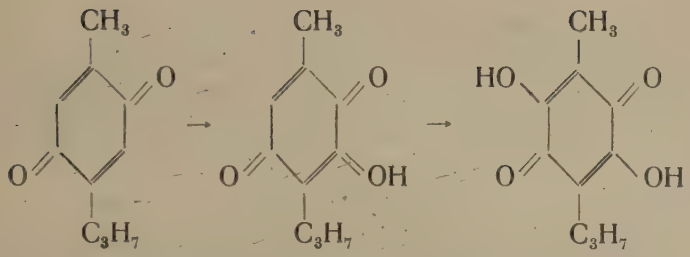


zuzusprechen wäre. Wir haben oben gesehen, dass sich dieses selbe Oxytoluchinon auch durch die Oxydation von Amidoorcin bilden kann, was für uns von grösstem Interesse war.

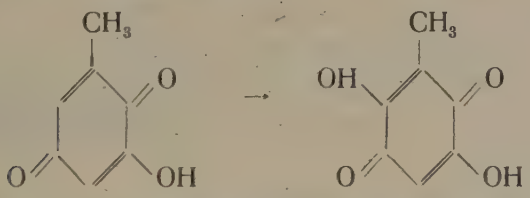
Das Analysenresultat zeigte jedoch, dass in Wirklichkeit der endgültige Verlauf der Oxydation ein ganz anderer sein musste, denn die gefundenen Werte wichen ganz erheblich von den auf das obige Chinon berechneten ab.

Wie uns analoge Vorgänge beweisen, ist aber auch kaum anzunehmen, dass die Bildung des Oxytoluchinons das Endprodukt des Oxydationsprozesses ist. So wird z. B. das Thymochinon in alkalischer Lösung zunächst zu Monohydroxythymochinon und dieses sogleich zu Dioxythymochinon oxydiert[1]):

1) Kowalski, Be. 25, 1660 (1892). Weitere Literatur siehe die Dissertation des Herrn Dr. Noether.



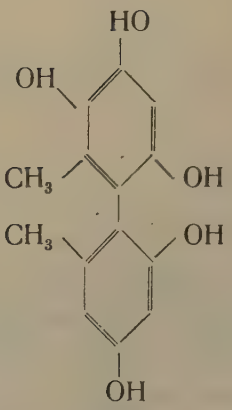
Auf unseren Fall angewendet, legte diese Erfahrung den Schluss nahe, dass obiges Monooxytoluchinon sofort in Dioxytoluchinon übergeführt werden müsste und zwar nach folgendem Vorgange:



Die Analyse stimmte jedoch auch auf diese Möglichkeit nicht.

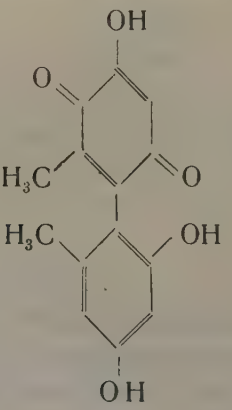
Einige Anhaltspunkte für den Charakter dieses Oxydationsproduktes gab uns sein Verhalten gegenüber der Einwirkung von schwefliger Säure in wässriger Lösung. Die Reduktion verlief nämlich wie die der Chinone im allgemeinen. Das vermeintliche Oxytoluchinon wurde in wässriger Aufschlämmung durch Einleiten von schwefliger Säure reduziert. Die Flüssigkeit färbte sich dabei bald heller, und in der Mehrzahl der Versuche ging das braune amorphe Pulver allmählich in ein ziemlich helles kristallinisches über.

Die Analyse des aus wässriger schwefliger Säure umkristallisierten Reduktionsproduktes stimmte zwar auf kein Phenol mit einfachem Benzolkern, wohl aber auf ein solches, dem die folgende Formel zukommen könnte:



Das Phenol würde mithin vom Ditolyl abzuleiten sein. Aller Voraussicht nach musste also auch das ursprüngliche Chinon, aus dem dieses Reduktionsprodukt gewonnen worden war, schon einen Ditolylkern enthalten. Diese Annahme gewann noch an Wahrscheinlichkeit durch die weiteren Untersuchungen. Durch die Oxydation des Hydrochinons erhielten wir nämlich das ursprüngliche Oxydationsprodukt zurück.

Entsprechend obiger Formel des Hydrochinons müsste also dem Oxydationsprodukt des Orcins in alkalischer Lösung folgende Formel zukommen:



Aber auch auf dieses Oxychinon stimmten die durch die Analyse gefundenen Werte nicht Das vorliegende Chinon wurde nun daraufhin untersucht, ob es ebenfalls lakmusartige Farbstoffe liefern kann. Man konnte vermuten, dass es sich ähnlich dem Chloroxytoluchinon mit freiem Amidoorcin zu lakmusartigen Farbstoffen kondensieren würde. Der Versuch ergab jedoch ein negatives Resultat. Da infolgedessen das Oxydationsprodukt des Orcins in alkalischer Lösung für meine Arbeit ohne Belang ist, wird die eingehendere Untersuchung seiner Konstitution und seiner Eigenschaften von anderer Seite weitergeführt.

Ich will noch auf folgende, bei den Oxydationsprodukten des Amidoorcins in alkalischer Lösung gemachten Beobachtungen hinweisen.

Nach dem bisherigen Verfahren wurde das Gemisch von Alkalisalz und Farbstoffen in Wasser gelöst, und das nach dem Ansäuern ausgefallene Produkt nach dem Trocknen durch alkoholische Auszüge in einen alkohollöslichen und in einen alkoholunlöslichen Teil zerlegt. Ein gleiches Verhalten zeigten nun auch die trocknen Alkalisalze bei der Extraktion mit Alkohol. Auch diese Salze liessen sich in Alkohollösliches und in Alkoholunlösliches scheiden. Nur hinsichtlich der Menge sind diese Fraktionen verschieden von den aus den freien Farbstoffen gewonnenen.

Vielleicht führt diese Erfahrung zu einer vorteilhafteren Trennungsmethode des allem Anscheine nach sehr komplizierten Farbstoffgemisches.

Experimenteller Teil.

I.

Darstellung des freien Amidoorcins aus dem salzsauren Salz.

11 gr salzsaures Amidoorcin wurden in 100 ccm Wasser gelöst und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur mit einer Lösung von 3 gr NaOH in etwa 15 ccm Wasser unter Rühren versetzt. Es schied sich gleich ein Niederschlag ab, der nach etwa 10 Minuten abgesaugt, gut mit gekühltem Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Der Rückstand war braun bis schwarz gefärbt und wurde zur Gewinnung eines reinen Produktes mit einer grösseren Menge Benzol am Rückflusskühler längere Zeit extrahiert. Nach einigen Stunden wurde filtriert, der Rückstand abgesaugt und mit Petroläther das Benzol entfernt. Die Ausbeute fiel sehr gering aus und war hellbraun gefärbt. Da sich also offenbar die freie Base in alkalischer Lösung zu schnell oxydiert, löste ich 5 gr salzsaures Salz mit 2 gr saurem Natriumkarbonat in wenig Wasser und verfuhr im übrigen wie oben. Der erhaltene Niederschlag war zwar etwas heller als der mit Alkali gewonnene, wies aber immerhin noch eine zu dunkle Färbung auf, um als reines Amidoorcin angesprochen werden zu können.

Weitere Versuche ergaben aber dann, dass die freie Base auch in alkalischer Lösung beständig ist, wenn ein Überschuss von Alkali vermieden wird. Es wurde da-

her das salzsaure Salz mit weniger als ein Molekül NaOH behandelt.

Als bestes Verfahren erwies sich das folgende, bei dem stets die freie Base in reinem Zustande erhalten wurde.

22 gr salzsaures Amidoorcin wurden in 100 ccm Wasser gelöst, filtriert und sodann in eine Lösung von 4 gr NaOH in 20 ccm Wasser eingetragen. Der allmählich sich abscheidende kristallinische Niederschlag wurde nach einiger Zeit abgesaugt, sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen und sofort getrocknet. Das erhaltene Amidoorcin bestand aus weissen Kristallen vom Schmelzpunkt 193°.

Die Analysenergebnisse stimmten sehr gut auf die freie Base.

I. 0,1678 gr Subst. = 0,3691 gr CO_2 u. 0,1021 gr H_2O
II. 0,1342 gr „ = 0,2962 gr CO_2 „ 0,08 gr H_2O.

Gefunden:

I. 60,0% C und 6,7% H
II. 60,2% C „ 6,6% H.

Berechnet für $C_7H_9O_2N$:

60,4% C und 6,5% H.

Der schwarze Rückstand, der bei den zuerst beschriebenen Versuchen der Darstellung des freien Amidoorcins hinterblieben war, wurde einer flüchtigen Untersuchung unterworfen. Mit sorgfältig gereinigtem Essigester wurde er etwa 10 Minuten unter Erhitzen ausgezogen sodann filtriert und mit wenig Ester ausgewaschen. Es hinterblieb ein cantharidenglänzender Rückstand vom Schmelzpunkt 280°.

Die Analyse ergab aus:

0,1296 gr angew. Subst. 0,3228 gr CO_2 u. 0,062 gr H_2O.

Gefunden:

67,92% C und 5,31% H.

Stickstoffbestimmung:

0,1763 gr Substanz ergaben bei 20° und 732 mm 9,7 ccm N.

Gefunden: 6,16% N.

Auf die Konstitution des vorliegenden Körpers liessen sich hieraus keine Schlüsse ziehen.

Versuch der Oxydation des freien Amidoorcins zu einem Chinon mit Kaliumbichromat in saurer Lösung.

5 gr freies Amidoorcin wurden in eine Lösung von 40 gr conc. Schwefelsäure in 250 ccm Wasser eingetragen und dazu eine Lösung von 16,2 gr Kaliumbichromat in 250 ccm Wasser auf einmal zugesetzt. Darauf wurde sofort ausgeäthert, filtriert und mit Glaubersalz getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers hinterblieb aber nur eine braune zähe Substanz, die sich nicht weiter verarbeiten liess.

Infolge dieses negativen Resultates wurde von weiteren Oxydationsversuchen der freien Base abgesehen.

Oxydation des salzsauren Amidoorcins mit Kaliumbichromat in saurer Lösung.

Bei diesen Oxydationsversuchen wurden zunächst sehr geringe Ausbeuten erhalten. Ich sah mich daher veranlasst, die Versuchsbedingungen in der mannigfaltigsten Weise zu modifizieren.

Nur behielt ich, da sich andere Oxydationsmittel als die Chromsäure noch weniger bewährten, diese bei und beschränkte mich darauf, durch Änderung von Tempe-

ratur, Konzentration und Einwirkungsdauer bessere Resultate zu erzielen. Es gelang zwar nicht die Ausbeute zu einer sehr günstigen zu gestalten, wohl aber liessen sich bei Zimmertemperatur und nur kurzer Einwirkungsdauer der Reaktionsgemische auf einander annehmbare Resultate erreichen.

Die Vorschrift, welche sich am besten bewährte, ist die letzte der im folgenden ausführlich beschriebenen Versuche.

1. 2,1 gr salzsaures Amidoorcin wurden in einem erkalteten Gemisch von 14,2 gr konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser gelöst, mit Eiswasser gekühlt und dann eine Lösung von 5,4 gr Kaliumbichromat in 80 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. Nach halbstündigem Stehenlassen wurde die Lösung ausgeäthert und filtriert. Die Ausätherung wurde noch fünfmal wiederholt, und der Auszug unter öfterem Zusatz von entwässertem Glaubersalz, zur möglichst vollständigen Entfernung des Wassers, etwa zwei Stunden geschüttelt. Darauf wurde von der klaren gelbroten Lösung der Äther bis zur beginnenden Kristallisation des Oxydationsproduktes abdestilliert. Nachdem sich die Masse vollständig abgeschieden hatte, wurde der Rückstand abgesaugt und mit sehr wenig absolutem Äther ausgewaschen. Dieses Verfahren ergab jedoch nur eine geringe Ausbeute.

2. Um zu prüfen, ob vielleicht bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels bessere Resultate zu erzielen seien, wurde eine in obigen Mengenverhältnissen angesetzte Lösung unter Eiskühlung über Nacht stehen gelassen. Das Resultat war aber ein vollkommen negatives, denn es hinterblieb überhaupt kein Rückstand.

3. Infolgedessen wurde bei den folgenden Versuchen

die Einwirkungsdauer des Bichromates auf etwa 5 Minuten beschränkt, wodurch sich das Ergebnis schon etwas günstiger gestaltete. Aus 6,4 gr salzsaurem Salz wurden auf diese Weise im Durchschnitt 0,25 gr des Oxydationsproduktes erhalten.

4. Es galt nun noch, das Verhalten der Reaktion bei höherer Temperatur und geringerer Konzentration zu prüfen. Zu dem Zweck wurde die Lösung bei vorläufig noch gleichbleibender Konzentration vor dem Zusetzen des Äthers auf etwa 30° erwärmt und sodann wie bei den vorhergehenden Versuchen verfahren. Vorteile liessen sich jedoch auf diese Weise nicht erreichen.

5. Wesentlich günstiger gestalteten sich erst die Ergebnisse, als ich dazu überging, bei Zimmertemperatur und grösserer Verdünnung verbunden mit sofortigem Ausäthern zu arbeiten.

Unter im übrigen gleichbleibenden Mengenverhältnissen wurde das salzsaure Salz in 600 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe der Schwefelsäure bei Zimmertemperatur das Bichromat auf einmal zugesetzt. Die Lösung wurde dann sofort wiederholt ausgeäthert und dann weiter wie oben verfahren. Die Ausbeute gestaltete sich gegen die nach den vorhergehenden Methoden erhaltenen erheblich günstiger, denn es gelang auf diese Weise leicht, aus 12 gr salzsaurem Salz 1 gr ziemlich reines Oxydationsprodukt zu gewinnen. Immerhin aber blieb die Ausbeute sehr wechselnd. Sie scheint abhängig zu sein von dem Grade der Reinheit des angewandten salzsauren Amidoorcins. Wenigstens wurden bei Verwendung von reinstem Salz stets die erheblichsten Mengen des Oxydationsproduktes gewonnen. Jedenfalls aber hat sich von den verschiedenen Verfahren das letzt erwähnte am besten bewährt.

Das erhaltene Chloroxytoluchinon wurde wiederholt aus Äther umkristallisiert, getrocknet und analysiert, wobei sich folgende Werte ergaben.

0,1837 gr Subst. = 0,3282 gr CO_2 und 0,0507 gr H_2O.

Chlorbestimmung:

0,1787 gr Substanz = 0,1453 gr AgCl.

Gefunden 48,72% C, 3,06% H u. 20,08% Cl.

Berechnet für $C_7H_5O_3Cl$:

48,69% C, 2,89% H und 20,57% Cl.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 178 und 179°.

Das mikroskopische Bild weist gelbe, kurze, derbe, schön ausgebildete Kristalle auf. Dieselben sind in Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht, in Äther und Benzol mässig und in Ligroin schwer löslich. Mit Soda wird eine dunkelrote Lösung erhalten, desgleichen mit Ammoniak, letztere spielt jedoch etwas ins Violette. In Wasser löst sich das Chinon mit rötlicher, in conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe. Eisenchlorid zeigt keinerlei Einwirkung.

Reduktion des Chloroxytoluchinons mit schwefliger Säure.

Zu diesem Zwecke wurde das Chinon mit Wasser versetzt und in die Lösung mehrere Tage gasförmige schweflige Säure eingeleitet. Die Reduktion ging, wie sich aus der nur allmählich fortschreitenden Auflösung und Entfärbung erkennen liess, nur sehr langsam von statten. Nachdem auch bei längerem Stehen in verschlossenem Kolben der Geruch nach Schwefeldioxyd nicht mehr verschwand, wurde die filtrierte Lösung etwa fünfmal ausgeäthert und der Auszug mit Glaubersalz getrocknet. Nach Entfernung des Äthers schied sich bald eine schwach rötlich gefärbte Kristallmasse ab, die sich

durch Auswaschen mit SO_2-haltigem Wasser fast rein weiss erhalten liess.

Die Analyse des aus Chloroform dreimal umkristallisierten und bei 100° getrockneten Chloroxytoluhydrochinon ergab aus 0,1602 gr angewandter Substanz 0,2811 gr CO_2 und 0,0584 gr H_2O.

Gefunden: 47,85% C und 4,05% H,
Berechnet für $C_7H_7O_3Cl$:
48,13% C und 4,01% H.

Die Schmelzpunktbestimmung ergab 139°. Aus den Löslichkeitsversuchen ging hervor, dass die Substanz in Wasser, Alkohol und Äther leicht, in Benzol und Chloroform schwer und in Petroläther unlöslich ist.

Kondensation von Chloroxytoluchinon mit o-Amidophenol.

Mit dem erhaltenen Chloroxytoluchinon wurden zur weiteren Erforschung der Natur der Farbstoffe, welche die Orcinderivate zu bilden vermögen, verschiedene Kondensationsversuche vorgenommen.

Zunächst wurde das Chinon mit o-Amidophenol zur Reaktion gebracht.

1 gr des Chinons vom Schmelzpunkt 176° wurde in 10 ccm Wasser gelöst und hierzu eine Lösung von 0,65 g o-Amidophenol gegeben, wodurch die Mischung eine dunkle Braunfärbung annahm. Die Flüssigkeit wurde nun längere Zeit auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung erwärmt, bis sich rotbraune Kristalle abzuscheiden begannen.

Die Analyse des erhaltenen Körpers ergab jedoch nicht das erwartete Kondensationsprodukt, sondern einen Körper von folgender Zusammensetzung.

I. 0,1228 gr Subst. = 0,2946 gr CO_2 u. 0,0329 gr H_2O
II. 0,1236 gr „ = 0,2986 gr CO_2 u. 0,037 gr H_2O
III. 0,1141 gr „ = 0,2734 gr CO_2 u. 0,0363 gr H_2O
IV. Chlorbestimmung: 0,1628 gr Subst. = 0,0658 gr AgCl.
V. Stickstoffbestimmung: 0,1366 gr Substanz gaben bei 21° und 716 mm 9,8 ccm N.

Gefunden: I. 65,42% C und 2,97% H,
II. 65,88% C „ 3,32% H,
III. 65,35% C „ 3,53% H,
VI. 9,95% Cl,
V. 7,76% N.

Wegen der geringen Menge Substanz konnten noch keine genaueren Untersuchungen über den Charakter derselben ausgeführt werden. Es liess sich nur feststellen, dass die Masse aus rotbraunen Kristallen besteht, liegende Kreuze darstellend, deren Balken federförmig sind, und dass sie in Natronlauge und in verdünnter Salzsäure unlöslich ist, während mit conc. Salzsäure eine grünblaue Lösung entsteht, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser ein roter Niederschlag ausfällt. In Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigsäure ist die Löslichkeit gering.

Der Schmelzpunkt wurde in einem Falle bei 257° festgestellt, während er bei verschiedenen anderen Versuchen bei 300° noch nicht erreicht wurde.

Kondensation des Chloroxytoluchinons mit freiem Amidoorcin.

0,86 g Chloroxytoluchinon wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 0,7 g Amidoorcin auf Wasserbadtemperatur mehrere Stunden erhitzt. Bald trat dunkle Rotfärbung ein und es schied sich ein körniger Niederschlag ab. Nachdem das Erhitzen noch etwa drei Tage fortgesetzt worden war, wurde die Mischung noch einige Zeit in der Kälte

sich selbst überlassen und dann abgesaugt. Aus der ziemlich dickflüssigen Masse hinterblieb ein schwarzer cantharidenglänzender Rückstand von etwa 0,7 g. In absolutem Alkohol löste sich, zumal in der Wärme, ein beträchtlicher Teil desselben mit weinroter Farbe, während der unlösliche Teil eine grosse Ähnlichkeit mit den Lakmusfarbstoffen aufwies. Wie diese löste er sich in Alkalien und gab mit Säuren den Farbenumschlag derselben. In Alkohol war er zwar in geringem Masse löslich, aber nicht daraus zum Umkristallisieren zu bringen, ebensowenig aus hochsiedenden Lösungsmitteln wie Pyridin, Nitrobenzol und anderen.

Die Analyse ergab:

0,1056 gr Subst. = 0,241 gr CO_2 und 0,0449 gr H_2O.

Gefunden: 62,24% C und 4,76% H.

Eine Berechnung liess sich, wie schon oben erwähnt, auf Grund dieses Ergebnisses nicht anstellen.

Bei vorstehend beschriebenem Versuche wäre auch eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft denkbar. Um eine solche Einwirkung auszuschliessen, wurde ein weiterer Versuch unter entsprechenden Vorsichtsmassregeln ausgeführt. Die alkoholischen Lösungen des Chinons und Amidoorcins wurden im Bombenrohr mässig erwärmt, wobei sich unter selbständiger weiterer starker Wärmeentwicklung sogleich ein Niederschlag abschied. Nachdem noch einen Tag lang auf Wasserbadtemperatur erhitzt und sodann abgesaugt worden war, wurde der erhaltene cantharidenglänzende Rückstand mit wenig Alkohol gewaschen und dann längere Zeit mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei sich die Lösung stark färbte. Der unlösliche Rückstand zeigte dasselbe Verhalten, wie der bei Gegenwart des Luftsauerstoffes erhaltene. Es entsteht also bei der Kondensation ein Reaktionsprodukt

unabhängig von dem oxydierenden Einfluss des Sauerstoffes der Luft.

Nun wäre aber auch noch mit der Möglichkeit zu rechnen, dass freies Amidoorcin für sich schon beim Erhitzen in alkoholischer Lösung einen ähnlichen Farbstoff, wie den bei obigen Kondensationen erhaltenen gibt. Um dies festzustellen wurden zwei Versuche unternommen, bei denen gleich die Möglichkeit eines eventuellen Einflusses des Luftsauerstoffes durch entsprechende Massnahmen ausgeschaltet wurde. Zunächst wurden 2 gr Amidoorcin mit 20 ccm Alkohol im Bombenrohr auf etwa 100° mehrere Tage erhitzt. Das Ergebnis war das gleiche wie bei dem folgenden Versuche, bei welchem Amidoorcin mit der zehnfachen Menge Alkohol unter Durchleiten eines kontinuierlichen Wasserstoffstromes mehrere Tage auf Wasserbadtemperatur erhitzt wurde. In beiden Fällen wurde der gleiche dunkle, glänzende Niederschlag erhalten, der aber in Alkohol vollkommen löslich war.

Die Reaktion hierbei ist eben doch eine andere wie bei obiger Kondensation, denn der alkokolschwerlösliche lakmusartige Farbstoff wurde auf diese Weise nie erhalten.

Soxhlet-Extraktion.

Wie bei den im vorhergehenden erwähnten Versuchen, so kam ich im Verlauf dieser Arbeit noch öfter in die Lage, umfangreiche Trennungen der durch Oxydation von Orcin erhaltenen Farbstoffe in alkohollösliche und alkoholunlösliche Bestandteile vornehmen zu müssen. Da die übliche Art der Extraktion im Kolben sich als sehr zeitraubend und umständlich erwies, suchte ich das Verfahren zu vereinfachen und bediente mich deshalb

hauptsächlich gelegentlich einer aller Voraussicht nach sehr langwierigen Extraktion, bei der es galt, die in Alkohol löslichen Farbstoffe aus einem Oxydationsprodukte von Orcin in ammoniakalischer Lösung möglichst vollständig und unter sorgfältigster Vermeidung von Verunreinigungen auszuziehen, des Soxhletschen Extraktionsapparates. Das Verfahren gestaltete sich folgendermassen.

Nachdem zur Vorsicht die Extraktionshülse noch mit dem abgetrennten Boden einer zweiten Hülse bedeckt worden war, um das Eindringen von Staub durch den Rückflusskühler zu verhindern, wurde der ganze Apparat wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht. Darauf erst wurde die sorgfältig pulverisierte Substanz eingetragen und dann der Extraktion mit absolutem Alkohol unterworfen. Unter häufiger Erneuerung des Alkohols wurde die Extraktion fortgesetzt, bis nach etwa vier Wochen der anfangs dunkelrote Auszug nur noch schwach rosa gefärbt war, worauf das Verfahren unterbrochen wurde. Die Untersuchung des Rückstandes ergab jedoch, dass keineswegs eine Erschöpfung der löslichen Bestandteile stattgefunden hatte, sondern dass nur durch ein Zusammenbacken der Substanz zu einer schlackenartigen äusserst harten Masse die inneren Teile vor weiteren Angriffen des Alkohols geschützt worden waren. Die Extraktion musste daher noch längere Zeit im Kolben fortgesetzt werden. Die Extraktion im Soxhlet-Apparat bot also in diesem wie auch in den übrigen, ähnlich liegenden Fällen keine Vorteile dem bisher üblichen Verfahren gegenüber.

II.

Oxydation von Orcin in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft.

Zur Herbeiführung einer Oxydation des Orcins in alkalischer Lösung an der Luft wurden verschiedene Verfahren zur Anwendung gebracht, die zwar das gleiche Endprodukt ergaben, jedoch hinsichtlich der Dauer des Oxydationsprozesses sowie der Ausbeute sehr variierten.

1. Oxydation durch Einwirkung von 1 Mol. NaOH.

Es wurden zunächst Versuche angesetzt, in denen 1 Mol. NaOH mit 1 Mol. Orcin zur Reaktion gebracht wurde. Zu diesem Zwecke löste ich 2,8 gr Orcin in 50 ccm Wasser und gab hierzu eine wässrige Lösung von 1 gr NaOH und zwar unter Eiskühlung, da sich die Reaktionsflüssigkeit beträchtlich erwärmte. Nach dem Zusatz des Alkali trat sofort Gelbfärbung der Lösung ein, die schnell in ein dunkles Braunrot und schon nach wenigen Tagen in tiefes Schwarz überging. Nach etwa 8tägigem Stehen an der Luft wurde das inzwischen gebildete Natriumsalz abfiltriert und aus diesem durch Ansäuern mit Salzsäure das Oxydationsprodukt selbst in Freiheit gesetzt. Hierbei fiel schon ein Teil desselben als rotbraune Kristallmasse aus. Die angesäuerte Lösung wurde sodann wiederholt ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb jedoch nur eine schwarze zähflüssige Masse, aus welcher sich auch bei längerem Stehenlassen keine Kristalle zur Abscheidung bringen liessen. Dies gelang erst durch intensives Verreiben des

Rückstandes mit Wasser, wodurch schon nach kurzer Zeit wohlausgebildete rote Kristalle in grösserer Menge ausgeschieden wurden.

2. Oxydation durch Einwirkung von 2 Mol. NaOH.

Dasselbe Oxydationsprodukt wurde auch bei der Einwirkung von 2 Mol. NaOH auf die alkalische Orcinlösung erhalten. Bei diesen Versuchen gestalteten sich die Gewichtsverhältnisse der angewandten Substanzen so, dass 2 gr NaOH mit den in 50 ccm Wasser gelösten 2,8 gr Orcin zur Reaktion gebracht wurden, während im übrigen in der oben geschilderten Weise verfahren wurde. Der Verlauf des Prozesses glich in allen seinen Phasen dem Versuche mit 1 Mol. NaOH. Auch bei diesem Verfahren wurde die Beobachtung gemacht, dass zuweilen schon beim Ansäuern ein Teil des Oxydationsproduktes auskristallisieren kann.

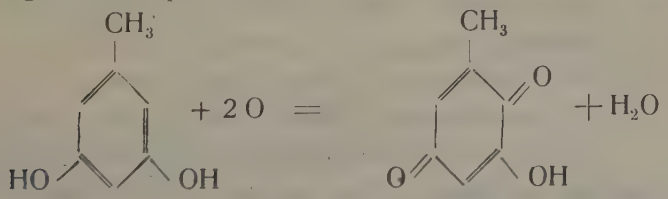
Bei den nach beiden Methoden in grösserem Massstabe vorgenommenen Oxydationen trat bisweilen auch der Fall ein, dass nach dem Abdestillieren des Äthers in der zurückbleibenden zähflüssigen Masse eine Kristallbildung begann. Das Verreiben mit Wasser blieb jedoch auch in diesen Fällen zur Erzielung einer günstigeren Ausbeute unerlässlich.

Es ergab sich ferner, dass eine über 14 Tage währende Einwirkung des Luftsauerstoffes ohne bemerkenswerten Einfluss ist, denn aus Lösungen, die bis zu 30 Tagen der Oxydation ausgesetzt waren, resultierten keine besseren Ausbeuten als aus solchen von kürzerer Einwirkungsdauer. Es liessen sich überhaupt auch in den günstigsten Fällen nur etwa 20 Prozent an Rohprodukt gewinnen.

3. Oxydation durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die alkalische Lösung.

Da sich also, wie wir gesehen haben, die angeführten Methoden so wenig ergiebig erwiesen, musste versucht werden, auf anderem Wege befördernd auf den Verlauf der Oxydation einzuwirken. Ein hierfür geeignetes Mittel fanden wir schliesslich im Wasserstoffsuperoxyd und zwar verwandten wir das Mercksche Perhydrol. Die Versuche damit gestalteten sich folgendermassen. 35 gr Orcin wurden in 650 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit einer wässrigen Lösung von 11 gr NaOH versetzt. Nach etwa 7 Stunden hatte die Lösung eine schwach rötlichbraune Farbe angenommen. Als nun 35 ccm Perhydrol von 30%, entsprechend 2 Molekülen, zugegeben wurden, färbte sich die Flüssigkeit vorübergehend heller. Nach 8 Tagen wurde die jetzt tiefschwarze Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, worauf schon nach wenigen Minuten ein reichlicher braunroter Niederschlag neben verhältnismässig wenig pechartiger Masse ausfiel. Letztere in der erwähnten Weise mit Wasser verrieben, ergab ebenfalls rote Kristalle.

Die Menge des angewandten Perhydrols war auf folgenden Körper berechnet:



Dass durch den Zusatz des Perhydrols die Reaktion erheblich an Intensität zunahm, liess sich schon äusserlich an der ganz bedeutenden Erwärmung wahrnehmen, die sich sogar bei unzureichender Kühlung bis zur

Dampfentwicklung steigern konnte. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug über 30%, blieb aber immerhin bei analogen Versuchen sehr schwankend.

Die mit Perhydrol erhaltenen Oxydationsprodukte erwiesen sich als identisch mit den durch alleinigen Zusatz von NaOH erhaltenen. Wenn nun auch die Ausbeute bei der Behandlung mit Perhydrol keineswegs glänzend genannt werden kann, so verdient dieses Verfahren dennoch den Vorzug vor den anderen, da sich die Ergebnisse immerhin noch günstiger gestalteten und auch der Verlauf des Prozesses ein wesentlich schnellerer war.

Die Analyse des aus Essigsäure umkristallisierten und bei 100° getrockneten Oxydationsproduktes ergab:

I. 0,1444 gr Subst. = 0,326 gr CO_2 und 0,0611 gr H_2O
II. 0,1432 gr „ = 0,3238 gr CO_2 „ 0,0617 gr H_2O

Gefunden: I. 61,57% C und 4,70% H
II. 61,66% C „ 4,75% H

Wie bereits im theoretischen Teil ausgeführt wurde, liess sich auf Grund dieser Ergebnisse kein Schluss auf die Konstitution des Körpers ziehen.

Durch die Schmelzpunktbestimmung des wiederholt umkristallisierten Produktes wurde festgestellt, dass der Schmelzprozess bei 186° unter starkem Aufblähen der Masse beginnt und bei 194° beendet ist.

Der mikroskopische Befund ergab in allen Fällen das gleiche Bild einer einheitlichen Kristallmasse von roten Prismen. Die Löslichkeitsversuche lieferten folgende Resultate: in Alkohol und Äther sehr leicht löslich, ebenso in der Hitze in Wasser und Eisessig, in Benzol und Chloroform dagegen schwer und in Ligroin fast unlöslich.

Viele Schwierigkeiten bereitete die Auffindung eines geeigneten Kristallisationsmittels, denn aus den meisten Lösungsmitteln liessen sich Kristalle nicht wieder zur Abscheidung bringen. Erst durch Lösen der Substanz in einer Mischung von einem Teile Eisessig und zwei Teilen Wasser gelang es, diesen Zweck zu erreichen. Es liegt aber, wie schon oben erwähnt, die Vermutung nahe, dass wir hier bereits ein Reaktionsprodukt mit der Essigsäure vor uns haben.

Da also alle Versuche, das reine Oxydationsprodukt durch Umkristallisieren zu erhalten, negativ verliefen, versuchte ich, auf chemischem Wege zu einem möglichst reinen Material zu gelangen, und zwar durch Behandlung mit einer Aufschlämmung von Baryumcarbonat. Ich löste 0,5 gr des Oxydationsproduktes in sehr wenig Wasser, trug sodann 1,5 gr Baryumcarbonat ein und erwärmte die Mischung einige Zeit auf dem Wasserbade, wobei sich die Flüssigkeit allmählich braunrot färbte. Vom ungelösten Baryumcarbonat wurde noch heiss filtriert und sodann mit Salzsäure angesäuert. Schon nach kurzer Zeit begann sich ein Niederschlag von roten Prismen abzuscheiden. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Substanz wurde bei 182° gefunden. Die Analysenresultate glichen jedoch den obigen und gaben daher ebensowenig einen Anhaltspunkt für die Konstitution des Oxydationsproduktes.

Darstellung des Hydrochinons des Ditolyls.

Die Reduktion wurde in der üblichen Weise ausgeführt, indem die feinpulverisierte harzige Masse des unreinen Oxydationsproduktes in wenig Wasser suspendiert, und sodann mehrere Tage ein lebhafter Strom gasförmiger schwefliger Säure hindurchgeleitet wurde.

Die Reduktion ging, wie sich aus der nur allmählich fortschreitenden Auflösung und Entfärbung erkennen liess, sehr langsam von statten. Nach einigen Tagen hatte sich eine schwach rosa gefärbte Kristallmasse abgeschieden. Um auch die in Lösung befindliche Hauptmenge des Reduktionsproduktes zu erhalten, wurde die Lösung samt Niederschlag wiederholt mit absolutem Äther ausgeschüttelt, und der Auszug mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Nachdem der Äther vertrieben, wurde die abgeschiedene Kristallmasse abgesaugt und mit wenig kaltem, mit etwas schwefliger Säure versetzten Wasser ausgewaschen. Der nur schwach gefärbte Rückstand liess sich aus heissem SO_2-haltigen Wasser leicht umkristallisieren und ergab ein rein weisses Reduktionsprodukt. Als praktisch erwies es sich bei der Ausätherung, da hierbei ja auch alle harzigen nicht reduzierten Bestandteile mit in die Lösung übernommen werden, zunächst einmal mit sehr wenig Äther zur Entfernung dieser lästigen Beimengungen auszuschütteln und diesen ersten Auszug dann getrennt von den übrigen zu behandeln.

Die Analyse ergab:

0,1455 gr Subst. = 0,3424 gr CO_2 und 0,0703 gr H_2O.

Gefunden: 64,17 % C und 5,36 % H.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_5$:

64,12 % C und 5,34 % H.

Die Prüfung auf Schwefel im Bombenrohr mit HNO_3 ergab die Abwesenheit von Schwefel.

Das mehrfach umkristallisierte Hydrochinon schmolz bei 257°, nachdem sich schon bei 210° die Masse stark gebräunt hatte.

Die Kristalle stellen wasserhelle, längliche, oben ab-

geschrägte Prismen dar, die zum Teil zu radialen Büscheln vereinigt sind.

Das Hydrochinon oxydiert sich so leicht, dass sich häufig schon im Exsiccator die ursprünglich rein weisse Kristallmasse schwach rosa zu färben begann.

Beim Trocknen machte ich wiederholt die Beobachtung, dass bei einer Temperatur von wenig über 100° Zersetzung eintrat und die Substanz unter Dampfentwicklung zu schmelzen begann. Nach dem Erkalten hinterblieb dann eine gelblichweisse harte Masse vom Schmelzpunkt 115°.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur trat zuweilen trotz sorgfältigster Aufbewahrung schon nach verhältnismässig kurzer Zeit Zersetzung ein, wobei ohne Farbenumschlag noch sonstige äusserlich wahrnehmbare Veränderung ein Körper von obigem Schmelzpunkt resultierte.

Das Hydrochinon ist in Wasser, Eisessig, Essigester mässig, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin und Äther schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich. Fehlingsche Lösung wird durch dasselbe reduziert, desgleichen ammoniakalische Silberlösung, was also ebenfalls für ein Hydrochinon sprechen würde.

Rückoxydation des Hydrochinons des Ditolyls.

1,3 gr des Hydrochinons wurden in einer Mischung von 2,8 gr conc. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gelöst, und dazu eine wässrige Lösung von 0,5 gr Kaliumbichromat gegeben. Wider Erwarten genügte aber die berechnete Menge Bichromat nicht, wie sich nach dem Ausäthern herausstellte, so dass noch ein Zusatz von Bichromat und Säure gemacht werden musste. Die Lösung wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, und der Auszug mit Glaubersalz getrocknet. Nach dem Ein-

engen des tiefroten Auszuges schieden sich rote prismatische Tafeln aus, völlig gleich den bei der Oxydation von Orcin in alkalischer Lösung erhaltenen. Auch der Schmelzpunkt war der gleiche, so dass wohl kaum an der Identität der beiden Oxydationsprodukte zu zweifeln ist.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. F. Henrich den ergebensten Dank auszusprechen für das mir stets bezeigte Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei Ausführung meiner Untersuchungen zuteil werden liess.

Lebenslauf.

Ich, Karl Wilhelm Hugo Goebell, evangelischer Konfession, preussischer Staatsangehörigkeit, wurde geboren am 15. Juli 1873 zu Laubnitz in Schlesien als Sohn des verstorbenen Kgl. Pr. Oberförsters Hugo Goebell und dessen Ehefrau Emilie, geb. Münster. Nach Absolvierung des Gymnasiums zu Bochum widmete ich mich zunächst dem Studium der Rechtswissenschaft, vertauschte dasselbe aber später mit dem der Chemie. Letzterem Studium lag ich mit mehrfachen Unterbrechungen ob auf den Universitäten München, Heidelberg, Kiel, Würzburg und Erlangen, woselbst ich nach Ablegung des Verbandsexamens im dortigen Universitätslaboratorium die praktischen Versuche zu vorliegender Arbeit auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Henrich in der Zeit vom Sommer 1908 bis Herbst 1909 ausführte.